

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **04325498 A**

(43) Date of publication of application: **13.11.92**

(51) Int. Cl.

**C30B 29/32**

(21) Application number: **03125181**

(22) Date of filing: **26.04.91**

(71) Applicant: **FUJIKURA LTD**

(72) Inventor:  
**KUROSAKA AKITO  
TOMOMATSU KAZUHIKO  
NAKAO SATORU  
MIMURA SHOJI  
TOMINAGA HARUO**

(54) **BALIUM TITANATE SINGLE CRYSTAL**

(57) Abstract

PURPOSE: To obtain a balium titanate single crystals in which the generation of nonconformity such as cracks at the time of manufacturing can be evaded and having light refractive properties higher than those of the conventional ones.

CONSTITUTION: This is balium titanate single crystals grown in an atmosphere having  $\leq 0.01$  oxygen atomospheric pressure and contg. transition metal elements as the components to be added such as V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu or the like at  $\leq 500$ ppm concn.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平4-325498

(43)公開日 平成4年(1992)11月13日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

C 3 0 B 29/32

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 7821-4G

審査請求 未請求 請求項の数2(全 6 頁)

(21)出願番号

特願平3-125181

(22)出願日

平成3年(1991)4月26日

(71)出願人 000005186

藤倉電線株式会社

東京都江東区木場1丁目5番1号

(72)発明者 黒坂 昭人

東京都江東区木場一丁目5番1号 藤倉電  
線株式会社内

(72)発明者 友松 和彦

東京都江東区木場一丁目5番1号 藤倉電  
線株式会社内

(72)発明者 中尾 知

東京都江東区木場一丁目5番1号 藤倉電  
線株式会社内

(74)代理人 弁理士 藤巻 正憲

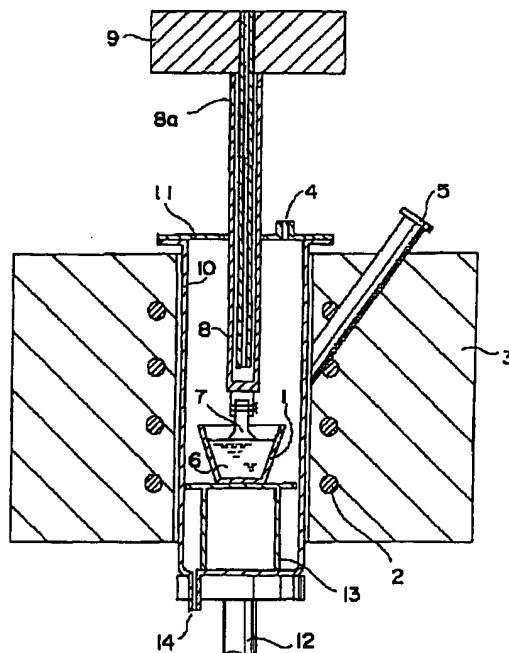
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 チタン酸バリウム単結晶

(57)【要約】

【目的】 製造時におけるクラック等の不都合の発生を回避できると共に、光屈折性が従来に比して高いチタン酸バリウム単結晶を得ることを目的とする。

【構成】 酸素分圧が0.01気圧以下の雰囲気中において育成されたチタン酸バリウム単結晶であって、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni又はCu等の添加成分としての遷移金属元素を500ppm以下の濃度で含有する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 添加成分としての遷移金属元素の総含有量が500ppm以下のチタン酸バリウム単結晶であって、酸素分圧が0.01気圧以下の雰囲気中において融液から育成されたものであることを特徴とするチタン酸バリウム単結晶。

【請求項2】 前記遷移金属元素は、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni及びCuからなる群から選択された1種又は2種以上の元素であることを特徴とする請求項1に記載のチタン酸バリウム単結晶。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、高光屈折性 (photorefractive properties) を有し、位相共役鏡、レーザ共振器及び光学画像解析機器等の光学応用機器に使用されるチタン酸バリウム単結晶に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 チタン酸バリウム ( $\text{BaTiO}_3$ ) 単結晶の製造方法として、フッ化カリウム (KF) 又は塩化バリウム ( $\text{BaCl}_2$ ) をフラックスとして使用するフラックス法が知られている。(J.P.Remeika 等, J. Am. Chem. Soc. 第76巻, 1954年発行, 第940頁)。この方法により製造されたチタン酸バリウム単結晶はバタフライ型結晶といわれるものであり、最大厚さが0.4mm程度の三角形状のものである。この方法においては、光学応用機器に使用可能な大型で厚さが厚いチタン酸バリウム結晶を得ることができない。

【0003】 その後、二酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) を過剰に含有させた組成の原料融液を徐冷しつつ種結晶にチタン酸バリウムを晶出させることによりチタン酸バリウム単結晶を製造する溶融引き上げ法 (TSSG法; Top Seeded Solution Growth法) が開発された (A.Linz, V.Beluss and C.S.Nalman, J. Electro. Chem. Soc. 60C, 1965年発行, 第112頁)。

【0004】 この方法により製造されたチタン酸バリウム単結晶は、その形状を所望のバルク状にすることが可能であると共に、フラックス等からの不純物の汚染も少ないため、フラックス法に比較して良好な光学的特性を有している。このため、チタン酸バリウム単結晶を光屈折性 (Photorefractive) 結晶として光学応用機器に利用すべく研究が行われるようになった (北山, 応用物理学会結晶工学分科会第95回研究会テキスト, 1991年発行, 第13頁等)。

【0005】 近時、この種の光屈折性結晶を利用する側の分野から、チタン酸バリウム単結晶の光屈折性をより一層高めることが要求されている。このチタン酸バリウム単結晶の光屈折性は、単結晶中の酸素の欠損及び単結晶中に不純物として存在する遷移金属元素の含有量に依存すると考えられている。そこで、チタン酸バリウム単結晶の光屈折性を高める方法として、育成後のチタン酸

バリウム単結晶を低酸素分圧雰囲気中で熱処理する方法 (P.G.Schunemann等, J. Opt. Sol. Am. B 5巻, 1988年発行, 第1685頁) 及びチタン酸バリウム単結晶中にFe及びCr等の遷移金属元素をドーブする方法 (D.Rytz等, J. Opt. Soc. Am. B 7巻, 1990年発行, 第2234頁) 等が提案されている。

【0006】 これらの方法によりチタン酸バリウム単結晶を製造すると、ドーブした遷移金属元素がチタン酸バリウム単結晶中のTiと置換することにより、また、低酸素分圧雰囲気中にて熱処理されるとチタン酸バリウム単結晶が酸素欠損を生じることにより、チタン酸バリウム単結晶内においてホール (Hole) 又は電子 (Electron) 等のフォトキャリア (Photocarrier) 密度が高くなる。このため、比較的光屈折性が高いチタン酸バリウム単結晶を得ることができる。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上述した方法により製造された従来のチタン酸バリウム単結晶では、依然としてチタン酸バリウム単結晶の光屈折性が不十分であると共に、以下に示す問題点がある。

【0008】 先ず、育成後の単結晶を低酸素分圧雰囲気中で熱処理する方法においては、昇温時及び降温時にチタン酸バリウム単結晶中にクラックが生じやすく、製造歩留りが低い。また、熱処理を施すため、単結晶の製造コストが高い。

【0009】 一方、チタン酸バリウム単結晶中に遷移金属元素をドーブする方法は、遷移金属元素が結晶育成中のチタン酸バリウム融液又は育成後の結晶において偏析しやすく、高い光屈折性を有するチタン酸バリウム単結晶を安定して製造することが困難である。

【0010】 本発明はかかる問題点に鑑みてなされたものであって、製造時におけるクラックの発生等の不都合を回避できて製造歩留りが高いと共に、光屈折性が従来に比して高いチタン酸バリウム単結晶を提供することを目的とする。

## 【0011】

【課題を解決するための手段】 本発明に係るチタン酸バリウム単結晶は、添加成分としての遷移金属元素の総含有量が500ppm以下のチタン酸バリウム単結晶であって、酸素分圧が0.01気圧以下の雰囲気中において融液から育成されたものであることを特徴とする。

## 【0012】

【作用】 光屈折性が高いチタン酸バリウム単結晶を得るには、光の入射によって生じる空間電荷分布を構成するホール及び電子等のフォトキャリアの結晶中における密度を高めることが必要である。このため、従来は、前述の如く、結晶中のTiの一部を遷移金属元素と置換したり、育成後の結晶を低酸素分圧雰囲気中で熱処理することにより酸素欠損を生じさせる等の方法でフォトキャリア密度を高くすることが試みられている。

【0013】一方、本願発明者等は、以下の点から、低酸素分圧下で融液から直接チタン酸バリウム単結晶を育成することにより、チタン酸バリウム単結晶の光屈折性を高めることができると考えた。

【0014】(1) チタン酸バリウム単結晶を低酸素分圧下で融液から直接育成するため、得られるチタン酸バリウム単結晶中に酸素欠損が生じやすくなる。このように酸素欠損が生じ易くなると、単結晶内においてフォトキャリアとして作用する電子の密度が高くなると考えられる (P. Gunter and J. P. Huignard, Topics in Applied Physics, Vol. 61)。

【0015】(2) チタン酸バリウム単結晶の融点 (1612℃) 近傍又はそれ以下の温度においては、酸化チタンは  $TiO_2$  で安定して存在するが、酸素分圧が低くなると、 $Ti_2O_3$  が生成し易くなる。従って、大気中で育成された  $BaTiO_3$  単結晶中のチタンはその大部分が  $Ti^{4+}$  で存在するが、低酸素分圧下で融液から直接育成された  $BaTiO_3$  単結晶は、 $Ti^{4+}$  の一部が  $Ti^{3+}$  に置換していると考えられる。このように、 $Ti^{4+}$  の一部が  $Ti^{3+}$  に置換している場合には、単結晶中において、フォトキャリアとして作用するホールの密度が高くなる。

【0016】本願発明者等は以上の点に着目し、種々の酸素分圧下で、特に低酸素分圧範囲内の種々の酸素分圧下でチタン酸バリウム単結晶の育成を多数繰り返し実施し、得られた単結晶について二光波混合実験による光屈折性効果を測定した。そして、単結晶育成雰囲気中の酸素分圧及び単結晶の添加成分としての遷移金属元素含有量等と単結晶の光屈折性との関係について研究した。本発明はこのような実験研究の結果に基づいてなされたものである。

【0017】即ち、本発明においては、チタン酸バリウム単結晶の添加成分としての遷移金属元素の総含有量を500ppm以下にする。チタン酸バリウム単結晶中の添加成分としての遷移金属元素の総含有量が500ppmを超えると、所望の光屈折性を有するチタン酸バリウム単結晶を安定して育成することができない。従って、単結晶中の添加成分としての遷移金属の総含有量は500ppm以下とすることが必要である。

【0018】なお、チタン酸バリウム単結晶の育成に用いられる遷移金属元素としては、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni及びCu等がある。単結晶中に、これらの遷移金属元素のうちから選択された1種又は2種以上の遷移金属元素を上述の総含有量で含有させればよい。

【0019】また、チタン酸バリウム単結晶育成時の雰囲気中の酸素分圧は0.01気圧以下にする。酸素分圧が0.01気圧を超える雰囲気中で育成されたチタン酸バリウム単結晶は所望の光屈折性を有しない。従って、結晶育成時における雰囲気中の酸素分圧は0.01気圧以下にする必要がある。

【0020】本発明に係るチタン酸バリウム単結晶は、

結晶育成後に熱処理を施す必要がないため、チタン酸バリウム単結晶中にクラック等の欠陥が発生することを防止できる。また、チタン酸バリウム単結晶中に遷移元素をドーブしなくてもよいので、光屈折性が優れていると共に安定して製造することができる。

【0021】

【実施例】次に、本発明の実施例について添付の図面を参照して説明する。

【0022】図1はチタン酸バリウム単結晶の育成装置を示す断面図である。断熱材3にはその上面中央から下面に向けて鉛直方向に貫通した加熱空間が設けられており、この加熱空間の周囲にはヒータ2が断熱材3に埋め込まれて配設されている。また、断熱材3にはその上面の周縁部の適所から前記加熱空間の上下方向略中央部に到達する観察用窓5が設けられており、この窓5を介して単結晶の育成状況を観察できるようになっている。

【0023】断熱材3の加熱空間の下端近傍にはステージ12が配設されており、このステージ12上にはマッフル10が断熱材3の加熱空間を挿通するようにして配置されている。このマッフル10は石英ガラス等からなる有底筒状の容器であり、その上端が石英ガラス等からなる蓋11により閉塞されている。また、蓋11の縁部にはガス送風口4が設けられており、マッフル10の底部にはガス取出口14が設けられていて、このガス送風口4及びガス取出口14を介してマッフル10内の単結晶の育成雰囲気を調整できるようになっている。

【0024】マッフル10内にはテーブル13が配置されており、このテーブル13上には原料融液6が貯留されるるつば1が設置されるようになっている。また、蓋11の中央には種棒8が挿通する孔が設けられており、種棒8の下半部はこの蓋11に設けられた孔を介してマッフル10内のるつば1の直上域に位置される。種棒8は内管及び外管からなる2重管であり、その上端部は上昇・下降ヘッド9に固定されている。そして、この種棒8には外系から内管内に冷却ガスが供給されるようになっており、この冷却ガスは内管を流通した後、その下端から外管と内管との間隙に入り、この間隙を流通して外管の上部に設けたガス排気口8aから排出される。これにより、種棒8が冷却されるようになっている。

【0025】上昇・下降ヘッド9は駆動装置(図示せず)により上下駆動し、このヘッド9の昇降に伴って種棒8が上昇又は下降移動するようになっている。種棒8の下端部には種結晶取付部が設けられており、この取付部に種結晶7を白金線等で縛って取り付けようになっている。

【0026】次に、上述の育成装置を使用して製造した本発明の実施例に係るチタン酸バリウム単結晶について、その比較例と比較して説明する。

【0027】実施例1

先ず、出発原料として、純度が99.99重量%の二酸化チ

タン ( $\text{TiO}_2$ ) 粉末及び純度が99.999重量%の炭酸バリウム ( $\text{BaCO}_3$ ) 粉末を用意した。そして、この  $\text{TiO}_2$  粉末と  $\text{BaCO}_3$  粉末とを65:35のモル比に秤量して混合した。その後、この混合粉末を仮焼処理することにより、 $\text{BaCO}_3$  中の二酸化炭素 ( $\text{CO}_2$ ) を分解除去して原料粉末とした。

【0028】次に、この原料粉末をろつば1内に装入し、このろつば1をマッフル10内に配置した。そして、ヒータ2により加熱して原料粉末を熔融させることにより原料融液6を得た。この原料融液6はヒータ2により加熱して1400℃の温度に維持した。

【0029】次に、種棒8の下端部にチタン酸バリウム ( $\text{BaTiO}_3$ ) の種結晶7を白金線に取り付けた。

【0030】次に、上昇・下降ヘッド9を下降させて種結晶7を融液6に接触させた。そして、融液6の温度を5℃/時の速度で降下させ、種結晶7の表面上に結晶が晶出してくるのを確認した後、融液6の温度降下速度を0.3℃/時に変更し、種棒8を0.4mm/時の速度で上昇させた。

【0031】なお、結晶育成中はガス送風口4からマッフル10内にアルゴンガスを供給し、ガス取出口14から採取したガスの酸素分圧 ( $\text{P}_{\text{O}_2}$ ) をジルコニア限界電流式酸素分析計を使用して測定した。その結果、育成雰囲気中の酸素分圧は0.01気圧であった。

【0032】次いで、育成後のチタン酸バリウム単結晶を(100)面又は(001)面に沿って6面体に切断し、この全ての面を鏡面研磨した。その後、単分化処理を施すことにより、1辺が3.5mmの立方形のチタン酸バリウム単結晶を得た。同様の方法で、合計3個の同一形状のチタン酸バリウム単結晶を製造した。

#### 【0033】実施例2

送風ガスをアルゴンガスの替わりに窒素ガスとしたこと以外は、前述の実施例1と同様の方法で、1辺が3.5mmの立方形のチタン酸バリウム単結晶を3個製造した。

#### 【0034】実施例3

出発原料の  $\text{BaCO}_3$  粉末を純度が99.99重量%と1桁低いものにし、融液6にFe及びCoをいずれも200ppmドープした。そして、アルゴンガス送風量を実施例1よりも多くし、酸素分圧を0.005気圧にした。その他の条件は実施例1と同様であり、このようにして合計3個の3.5mm角のチタン酸バリウム単結晶を製造した。

#### 【0035】比較例1

育成雰囲気空気を空気としたこと以外は実施例1と同様にして、1辺が3.5mmの立方形のチタン酸バリウム単結晶を3個製造した。

#### 【0036】比較例2

出発原料の炭酸バリウムの純度を99.99重量%としてその純度が1桁低いものを使用し、融液6にFe及びCoを夫々300ppmづつドープしたこと以外は、実施例1と同

様に、1辺が3.5mmの立方形のチタン酸バリウム単結晶を3個製造した。

#### 【0037】比較例3

出発原料の炭酸バリウムの純度を99.99%とし、融液6にFe及びCoを夫々200ppmづつドープし、アルゴンガス送風量を実施例1より少なくして酸素分圧を0.05気圧としたこと以外は、実施例1と同様に、1辺が3.5mmの立方形のチタン酸バリウム単結晶を3個製造した。

【0038】このようにして得た実施例1乃至3及び比較例1乃至3に係る各チタン酸バリウム単結晶について、遷移金属元素であるV, Mn, Cr, Fe, Co, Ni及びCuの定量分析を行なった。また、以下に示す二光波混合実験を行って、実施例及び比較例の各チタン酸バリウム単結晶の光屈折効果を測定した。これらの結果を下記表1, 2にまとめて示す。

【0039】図2は二光波混合実験を示す模式図である。長さLであるチタン酸バリウム単結晶21は、その分極の方向を矢印26の方向に向けて配置される。そして、コヒーレント(干渉性)であって、波長が514.5nmである2本のレーザ光22, 23は、分極の方向と垂直の方向に対してθの角度をなしてチタン酸バリウム単結晶21に入射される。レーザ光24, 25はチタン酸バリウム単結晶21を通過した光である。ここで、レーザ光23の強度はレーザ光22の強度の例えば約1000倍であり、レーザ光22, 23はS偏光である。

【0040】そして、レーザ光23を照射したときのレーザ光24の強度  $I_{24}$  及びレーザ光23の照射を止めたときのレーザ光24の強度  $I'_{24}$  を測定し、この測定値及び単結晶21の長さLから、下記数式1に示す増幅係数Γを求めた。

#### 【0041】

$$[\text{数}1] \Gamma = \ln(I_{24}/I'_{24})/L$$

【0042】また、レーザ光22, 23の入射角度θを31°に固定し、格子間隔Λgが0.5μm ( $\Lambda g = \lambda/2 \sin \theta = 514.5 \text{ nm} / 2 \sin 31^\circ$ ) のときの増幅係数Γを求めた。この増幅係数Γの値が高い結晶ほど光屈折性効果が高い結晶である。

【0043】この表1, 2から明らかなように、実施例1乃至3に係るチタン酸バリウム単結晶は、いずれも増幅係数Γが  $5.8 \text{ cm}^{-1}$  以上と大きく光屈折性が高いものであった。また、増幅係数の再現性が良好であると共に、安定して製造することができた。

【0044】一方、比較例1乃至3に係るチタン酸バリウム単結晶は、いずれも増幅係数Γの値が小さく光屈折性が十分でないか、又は良好な光学特性特性を有する単結晶を安定して製造することができないものであった。

#### 【0045】

【表1】

		遷移金属元素の含有量 (ppm)							増幅係数 $\Gamma$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
		V	Mn	Cr	Fe	Co	Ni	Cu	
実施例 1	1	<1	<1	<1	3	<2	<2	<1	6.1
	2	<1	<1	<1	3	<2	<2	<1	6.0
	3	<1	<1	<1	5	<2	<2	<1	6.0
実施例 2	1	<1	<1	<1	3	<2	<2	<1	5.9
	2	<1	<1	<1	4	<2	<2	<1	5.9
	3	<1	<1	<1	4	<2	<2	<1	5.8
実施例 3	1	8	8	9	224	220	4	5	5.9
	2	9	9	9	234	230	4	5	5.8
	3	7	9	10	229	224	4	3	5.8

【0046】

【表2】

		遷移金属元素の含有量 (ppm)							増幅係数 $\Gamma$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
		V	Mn	Cr	Fe	Co	Ni	Cu	
比較例 1	1	<1	<1	<1	5	<2	<2	<1	2.2
	2	<1	<1	<1	4	<2	<2	<1	2.6
	3	<1	<1	<1	3	<2	<2	<1	2.6
比較例 2	1	8	8	10	324	325	3	5	5.4
	2	9	8	9	326	322	4	6	3.8
	3	7	7	9	318	330	4	5	2.4
比較例 3	1	8	9	10	220	225	3	4	3.6
	2	7	8	8	232	230	4	5	3.1
	3	9	9	8	222	228	5	5	3.0

【0047】

【発明の効果】以上説明したように本発明に係るチタン

酸バリウム単結晶は、添加成分としての遷移金属元素を

総含有量で500ppm以下含有し、酸素分圧が0.01気圧以下

の雰囲気中で育成されたものであるから、極めて優れた

光屈折性を有する。このため、この単結晶は光学応用機

(6)

特開平4-325498

9

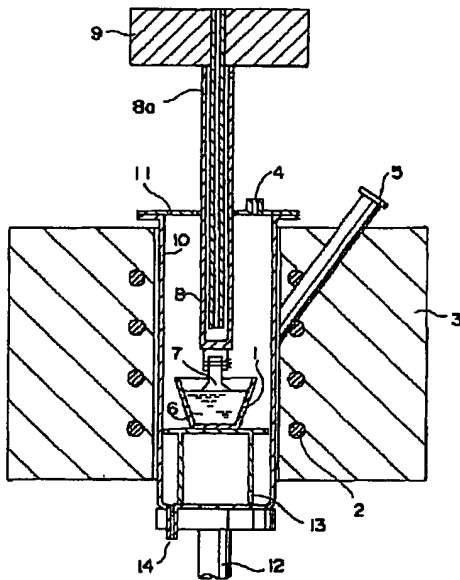
10

器に使用するのに好適である。また、本発明に係るチタン酸バリウム単結晶は、製造時におけるクラック等の発生もなく、優れた光学特性の単結晶を安定して再現性良く得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】チタン酸バリウム単結晶の育成装置を示す断面図である。

【図1】

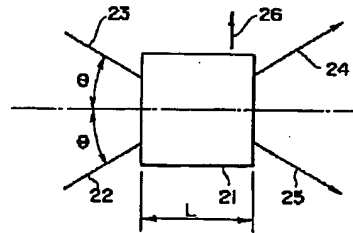


【図2】二波混合実験を示す模式図である。

【符号の説明】

1；るつぼ、2；ヒータ、3；断熱材、4；ガス送風口、5；観察用窓、6；融液、7；種結晶、8；種棒、8a；ガス排気口、9；上昇・下降ヘッド、10；マッフル、11；蓋、12；ステージ、13；テーブル、14；ガス取出口

【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 味村 彰治  
東京都江東区木場一丁目5番1号 藤倉電  
線株式会社内

(72)発明者 富永 晴夫  
東京都江東区木場一丁目5番1号 藤倉電  
線株式会社内

BEST AVAILABLE COPY